

双氮席夫碱配体对甲基三氧化铈催化烯烃环氧化反应的影响

高 宇, 张月成, 赵继全

河北工业大学化工学院, 天津 300130

摘要: 利用 2-吡啶甲醛、6-甲基-2-吡啶甲醛或 6-异丙基-2-吡啶甲醛与对甲基苯胺缩合制得双氮席夫碱配体, 考察了席夫碱配体以及溶剂和温度对甲基三氧化铈(MTO)催化不同结构烯烃环氧化反应的影响. 结果表明, 这些席夫碱配体与 MTO 构成的催化体系在甲醇溶剂中的催化性能最好, 双氮配体能显著提高环氧化反应的选择性. 当以甲醇为溶剂, 环己烯为底物, 在 -10°C 反应 12 h 时, 环己烯转化率和环氧化物选择性均可达 100%. 席夫碱的配位能力越强, 越有利于提高环氧化物选择性, 而其配位能力取决于吡啶环中 6-位取代基的电子和立体结构. 给电子能力较强和空间位阻较小的烷基对应的配体的配位能力较强.

关键词: 甲基三氧化铈; 2-吡啶甲醛; 席夫碱; 烯烃; 环氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effects of Di-nitrogen Schiff Base Ligands on Olefin Epoxidation Catalyzed by Methyltrioxorhenium

GAO Yu, ZHANG Yuecheng, ZHAO Jiquan*

School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

Abstract: The di-nitrogen Schiff base ligands were synthesized by the condensation of 4-methylaniline with 2-pyridinecarboxaldehyde, 6-methyl-2-pyridinecarboxaldehyde, or 6-isopropyl-2-pyridinecarboxaldehyde, respectively. The Schiff base ligands were used as the additives for the epoxidation of three olefins, cyclohexene, styrene, and 1-octene, catalyzed by methyltrioxorhenium (MTO) with 30% H_2O_2 as oxidant. The effects of the solvent, reaction temperature, and structure of the Schiff base ligands on the epoxidation were investigated. Methanol was the best solvent for the catalytic system made up of above Schiff base ligands and MTO. The addition of the Schiff base ligands increased the epoxide selectivity remarkably. Both the conversion of cyclohexene and the selectivity of epoxide could reach up to 100% when the reaction was run at -10°C for 12 h in methanol. The strong coordination capacity of the Schiff base is in favor of the augmentation of the selectivity for epoxide in the reaction. For these Schiff base ligands, the coordination capacity was determined by the electronic and steric properties of the substitute at 6-position in the pyridine ring. The alkyl group with small steric effect and strong electron donation could increase the coordination capacity, which increased the selectivity for the epoxidation reaction.

Key words: methyltrioxorhenium; 2-pyridinecarboxaldehyde; Schiff base; olefin; epoxidation

自从 1991 年 Herrmann 等^[1]将甲基三氧化铈(MTO)作为烯烃环氧化反应催化剂以来, 已引起人们的广泛关注^[2]. 以 H_2O_2 为氧化剂, MTO 可催化烯烃环氧化反应, 催化活性高, 副产物是水, 因此是绿色反应过程. 但由于铈原子的 Lewis 酸性导致在 MTO/ H_2O_2 体系中环氧化产物开环进而形成副产物邻二醇^[3,4]. 基于此原因, 人们尝试向反应体系中加入胺等 Lewis 碱性配体来降低体系的酸性. 这在一

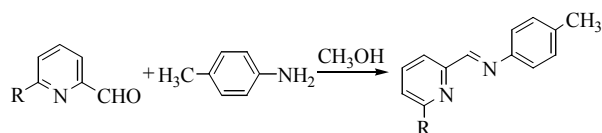
定程度上提高了环氧化物选择性, 但催化活性降低, 并且一些敏感的环氧化物容易分解^[5,6]. Rudolph 等^[7]发现反应体系中加入过量吡啶具有抑制开环和加速反应的双重作用. 从此, MTO 在化学领域的应用有了明显的突破. 人们又尝试用各种吡啶衍生物^[8]、吡啶及其衍生物^[9,10]以及各种双氮配体^[11,12]等其他含氮碱性配体作为添加物以提高反应的选择性. 其中 2,2'-联吡啶的效果较明显, 但它的合成较困难^[12]. 因

此, 本文设计合成了与 2,2'-联吡啶结构相似的双氮螯合配体, 考察了其作为添加物对 MTO 催化环己烯环氧化反应的影响。

1 实验部分

1.1 双氮席夫碱的合成

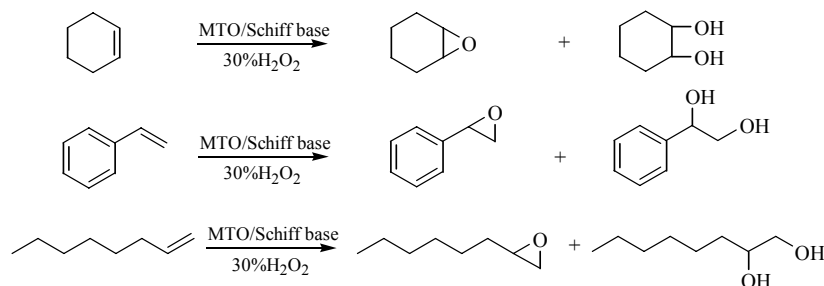
双氮席夫碱的合成路线见图式 1。参照文献[13]方法, 使对甲苯胺(AR, 天津科锐思精细化工有限公司)分别与 2-吡啶甲醛(AR, 阿法埃莎天津化学有限公司)、6-甲基-2-吡啶甲醛(按照文献[14]方法合成)及 6-异丙基-2-吡啶甲醛(按照文献[15]方法合成)进行缩合反应, 得到相应的双氮席夫碱配体 I, II 和 III。配体 I 为黄色固体, 收率 93%, m.p. = 55.0~55.4 °C; 配体 II 为棕黄色固体, 收率 90%, m.p. = 68.7~69.2 °C; 配体 III 为黄绿色固体, 收率 80%, m.p. = 36.8~37.5 °C。分别利用核磁共振波谱、质谱、红外光谱以及紫外-可见光谱对这些样品进行表征。采用北京泰克仪器有限公司 XT-4 型双目显微熔点测定仪测定熔点。红外光谱采用德国 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪测定, 溴化钾压片法。核磁共振氢谱采用德国 Bruker AC-P 400 型核磁共振波谱仪测定, 以氘代二甲基亚砜为溶剂, 四甲基硅烷为内标。紫外-可见光谱采用美国 Varian Cary 300 型紫外-可见光谱仪测定。质谱采用英国 VG ZAB-HS 型高分辨有机磁式



Schiff base I: R = H; Schiff base II: R = Me; Schiff base III: R = iso-Pr
Reaction conditions: 4-methylaniline 0.02 mol, aldehyde 0.02 mol, methanol 40 ml, 64 °C.

图式 1 双氮席夫碱的合成路线

Scheme 1. Synthetic route of the di-nitrogen Schiff bases.



图式 2 MTO/席夫碱催化不同烯烃环氧化反应

Scheme 2. Epoxidation of different olefins catalyzed by MTO/Schiff base. MTO: methyltrioxorhenium.

质谱仪测定。

1.2 催化环氧化反应

MTO/席夫碱催化烯烃环氧化反应见图式 2。反应在 25 ml 单口瓶中进行, 使用磁力搅拌器匀速搅拌, 恒温水浴控制温度。分别以环己烯(AR, 中国医药集团上海化学试剂公司)、苯乙烯(AR, 天津科锐思精细化工有限公司)和 1-辛烯(AR, 中国医药集团上海化学试剂公司)为底物, MTO(AR, 阿法埃莎天津化学有限公司)为催化剂, 30% H₂O₂ 水溶液(AR, 天津科锐思精细化工有限公司)为氧化剂, 席夫碱为添加物, 溶剂适量, 催化剂: 底物: 氧化剂的摩尔比为 1:100:200。采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6800A 型气相色谱仪监测, 色谱柱为 SE-30 毛细管柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm。采用浙江大学智能信息工程有限公司 N-2000 型双通道工作站处理数据。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对环己烯环氧化反应的影响

表 1 为溶剂对 MTO/席夫碱 II 催化环己烯环氧化反应的影响。可以看出, 当以甲苯或二氯甲烷为溶剂时, 环己烯转化率极低; 以丙酮为溶剂时, 环己烯

表 1 溶剂对 MTO/席夫碱 II 催化环己烯环氧化反应的影响

Table 1 The epoxidation of cyclohexene catalyzed by MTO/Schiff base II in different solvents

Solvent	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
C ₆ H ₅ CH ₃	4.0	3	>99
CH ₂ Cl ₂	4.0	4	>99
CH ₃ COCH ₃	4.0	20	>99
CH ₃ OH	3.5	>99	62

Reaction conditions: cyclohexene 5 mmol, 30% H₂O₂ 10 mmol, methyltrioxorhenium 0.05 mmol, Schiff base II 0.05 mmol, solvent 7 ml, temperature 15 °C.

转化率稍高, 可达到 20%; 以甲醇为溶剂时, 反应 3.5 h 后环己烯转化率接近 100%. 显然, 此结果不同于文献[8, 16]所认为的二氯甲烷多为 MTO 催化烯烃环氧化反应的优良溶剂. 这是由于在 MTO 催化的环氧化反应中, 溶剂极性 (即介电常数) 越大, 反应速率越快^[4,17~19]. 因为在反应介质中存在如下平衡^[12]: $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$, 其中 HO_2^- 是氧化反应的活性物种. 席夫碱作为 Brønsted 碱, 与 H^+ 生成盐, 从而有利于 HO_2^- 的生成. 对于含氧溶剂 (如甲醇、丙酮), 氧原子极性头被盐正离子溶剂化, 介电常数越大, 溶剂化程度越高, 使得 HO_2^- 的浓度及游离程度越高, 越有利于氧化反应的进行. 因此, 以甲醇为溶剂时反应活性要远高于以其他 3 种溶剂时的活性. 但这并不是以二氯甲烷为溶剂时活性极低的主要原因. 由于二氯甲烷与 30% H_2O_2 水溶液互不相溶, 导致催化循环中形成的活性中间体 MTO-席夫碱过氧化物处于二氯甲烷与水的界面上, 而该中间体比 MTO 自身形成的过氧化物更容易水解^[2,12,20]. 对于 I, II 和 III 形成的 MTO-席夫碱过氧化物而言, 其水解速率可能大于其由界面转入二氯甲烷中的速率, 因此在其与烯烃结合前就已经分解, 造成环氧化反应活性极低.

2.2 温度对环己烯环氧化反应的影响

以甲醇为溶剂, 考察了温度对 MTO/席夫碱 II 催化环己烯环氧化反应的影响, 结果见表 2. 可以看出, 反应温度越低产物选择性越高, 这与文献[12]结果一致. 随着反应温度由 -10°C 升高至 25°C , 反应完成时间由 12 h 缩短至 2.5 h, 但选择性由近 100% 急剧下降至 34%. 这是由于反应温度的升高导致环氧化反应速率加快, 反应时间缩短; 但与此同时, 产物环氧化物与水发生开环生成副产物 1,2-环己二醇的速率也相应加快, 从而导致选择性迅速下降. 还可以看出, 在 -10°C 时环氧环己烷几乎不发生开环, 因此, 要想高收率获得环氧化物, 反应宜在 -10°C 左右进行.

表 2 温度对 MTO/席夫碱 II 催化环己烯环氧化反应的影响

Table 2 The epoxidation of cyclohexene catalyzed by MTO/ Schiff base II at different reaction temperatures

Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
-10	12.0	>99	>99
0	8.5	>99	94
15	3.5	>99	62
25	2.5	>99	34

Reaction conditions: cyclohexene 5 mmol, 30% H_2O_2 10 mmol, methyltrioxorhenium 0.05 mmol, Schiff base II 0.05 mmol, methanol 7 ml.

2.3 席夫碱对烯烃环氧化反应的影响

以环己烯、苯乙烯和 1-辛烯为底物, 考察了不同 MTO/席夫碱体系对催化烯烃环氧化反应的影响, 结果列于表 3. 可以看出, 不论何种结构的烯烃, 当反应体系中加入席夫碱时, 反应速率减缓, 转化率降低, 但选择性都有不同程度的升高. 各种烯烃环氧化反应的速率顺序是环己烯 > 苯乙烯 > 1-辛烯. 由表还可以看出, 不管采用何种烯烃为底物, 不同席夫碱与 MTO 形成的配合物的催化活性顺序是 MTO/席夫碱 I > MTO/席夫碱 II > MTO/席夫碱 III, 而选择性顺序则为 MTO/席夫碱 II > MTO/席夫碱 III > MTO/席夫碱 I. 这表明双氮席夫碱的结构, 即 6-位取代基的种类对环氧化反应的影响很大. 这是由于在反应条件下, 双氮席夫碱与 MTO 配位, 而且这种配位与解离处于动态平衡状态 (见图式 3). 配位越强, MTO 的 Lewis 酸性降低的程度越高, 越有利于产物选择性的升高.

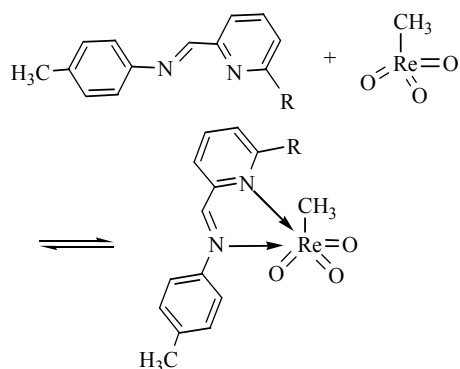
从取代基 R 的结构看, 与氢原子相比, 甲基和异丙基都是给电子基, 有利于提高吡啶环上电子云密度, 增加席夫碱配体的碱性和配位能力, 进而降低 MTO 的 Lewis 酸性. 甲基的给电子能力强于异丙基, 所以双氮席夫碱的碱性顺序为 II > III > I. 由于碱性

表 3 不同 MTO/席夫碱体系对催化烯烃环氧化反应的影响

Table 3 Epoxidation of olefins catalyzed by different MTO/Schiff base systems

Substrate	Time (h)	Conversion (%)				Selectivity (%)			
		—	I	II	III	—	I	II	III
Cyclohexene	1.5	96	80	77	73	48	72	92	87
Styrene	4.0	73	54	50	47	8	31	59	56
1-Octene	12.0	70	62	56	53	75	93	96	95

Reaction conditions: substrate 5 mmol, 30% H_2O_2 10 mmol, methyltrioxorhenium 0.05 mmol, Schiff base 0.05 mmol, methanol 7 ml, temperature 15°C , time 1.5 h.



图式 3 双氮席夫碱与 MTO 的配位

Scheme 3. Coordination of di-nitrogen Schiff base with methyltrioxorhenium.

的增加可抑制环氧化物开环生成副产物二醇^[2], 所以加入双氮席夫碱后产物选择性升高, 而且与碱性强弱顺序一致. 例如, 以环己烯为底物, 以席夫碱 II, III 和 I 为添加剂时环氧化产物选择性分别为 92%, 87% 和 72%. 以上只考虑了取代基的电子效应, 实际上它的立体效应也影响反应的进行. 一般情况下, 添加 Lewis 碱可降低 MTO 的催化活性, 其降低程度与添加碱的碱性成正比^[2]. 添加席夫碱 III 时环己烯转化率为 73%, 比添加席夫碱 II 时的 77% 要低. 这显然是由于席夫碱 III 中异丙基的空间位阻大, 阻碍底物烯烃分子与中心金属铼原子的接触, 因而反应活性降低. 此外, 异丙基也阻碍席夫碱 III 与铼的配位, 减弱了席夫碱 III 增强铼原子电子云密度的能力, 因而不利于提高 MTO 催化环氧化反应的选择性.

2.4 反应时间对烯烃环氧化反应的影响

图 1 为席夫碱 II 对 MTO 催化环己烯环氧化反应性能的影响. 由图可见, 不加席夫碱反应 2 h 时环己烯转化率接近 100%, 而加入席夫碱 II 时转化率只有 84%. 产物选择性随时间延长逐渐下降, 但加入席夫碱 II 时下降得较缓慢, 如加入 II 时反应 2 h 环氧化产物选择性为 86%, 而不加时选择性只有 34%. 可见, 双氮席夫碱对提高 MTO 催化烯烃环氧化反应的选择性是非常有效的.

3 结论

由 2-吡啶甲醛及其烷基取代衍生物与对甲基苯胺缩合得到的双氮席夫碱的加入有利于提高甲基三氧化铼 (MTO) 催化不同烯烃环氧化反应产物的选择性. 席夫碱的促进作用与其取代基的电子性能和

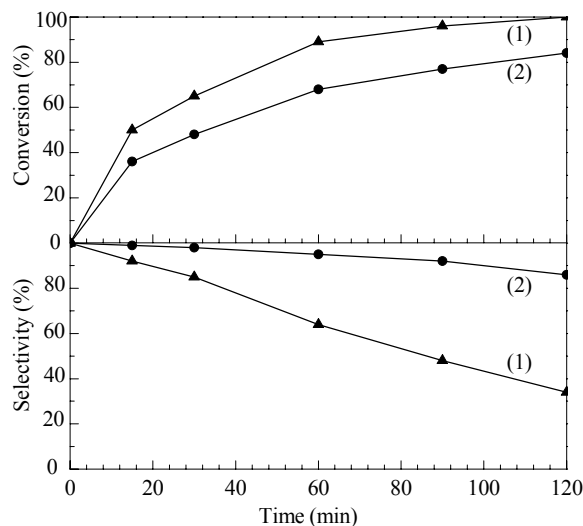


图 1 席夫碱 II 对 MTO 催化环己烯环氧化反应性能的影响

Fig. 1. Effect of Schiff base II on the epoxidation of cyclohexene catalyzed by MTO. Reaction conditions: cyclohexene 5 mmol, 30% H₂O₂ 10 mmol, methyltrioxorhenium 0.05 mmol, methanol 7 ml, temperature 15 °C. (1) Without Schiff base; (2) Schiff base II.

立体结构有关. 席夫碱的空间位阻越小, 给电子能力越强, 越有利于提高 MTO 催化烯烃环氧化反应的选择性. MTO/席夫碱催化剂体系在二氯甲烷中几乎没有催化活性, 但在甲醇溶剂中表现出很高的催化活性. 席夫碱的亚胺键在水中不稳定, 在环氧化条件下分解, 进而促进 MTO 分解. 这是此类席夫碱配体的缺点, 将亚胺键还原有可能提高双氮配体的稳定性.

参 考 文 献

- Herrmann W A, Fischer R W, Marz D W. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, **30**: 1638
- Kühn F E, Scherbaum A, Herrmann W A. *J Organomet Chem*, 2004, **689**: 4149
- Herrmann W A, Fischer R W, Rauch M U, Scherer W. *J Mol Catal*, 1994, **86**: 243
- Romão C C, Kühn F E, Herrmann W A. *Chem Rev*, 1997, **97**: 3197
- Adam W, Mitchell C M. *Angew Chem Int Ed*, 1996, **35**: 533
- Van Vliet M C A, Arends I W C E, Sheldon R A. *Chem Commun*, 1999: 821
- Rudolph J, Reddy K L, Chiang J P, Sharpless K B. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**: 6189
- Adolfsson H, Copéret C, Chiang J P, Yudin A K. *J Org Chem*, 2000, **65**: 8651
- Herrmann W A, Kratzer R M, Ding H, Thiel W R, Glas H. *J Organomet Chem*, 1998, **555**: 293
- Yamazaki S. *Org Biomol Chem*, 2007, **5**: 2109
- Park S W, Yoon S S. *J Korean Chem Soc*, 2000, **44**: 81

- 12 Ferreira P, Xue W M, Bencze E, Herdtweck, Kühn F E. *Inorg Chem*, 2001, **40**: 5834
- 13 Lu X H, Xia Q H, Zhan H J, Yuan H X, Ye C P, Su K X, Xu G. *J Mol Catal A*, 2006, **250**: 62
- 14 Boekelheide V, Linn W J. *J Am Chem Soc*, 1954, **76**: 1286
- 15 Habermehl N C, Angus P M, Kilah N L, Norén L, Rae A D, Willis A C, Wild S B. *Inorg Chem*, 2006, **45**: 1445
- 16 Yamazaki S. *Tetrahedron*, 2008, **64**: 9253
- 17 Adam W, Herrmann W A, Saha-Möller C R, Shimizu M. *J Mol Catal A*, 1995, **97**: 15
- 18 Sabater M J, Domine M E, Corma A. *J Catal*, 2002, **210**: 192
- 19 Vezzosi S, Ferré A G, Crucianelli M, Crestini C, Saladino R. *J Catal*, 2008, **257**: 262
- 20 Santos A M, Kühn F E, Xue W M, Herdtweck E. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2000: 3570

2008 年国内化学类期刊影响因子和总被引频次排序表

(中国科学技术信息研究所 2009 年 11 月 27 日公布)

期刊名称	影响因子		总被引频次		他引率
	数值	排名	数值	排名	
分子催化	1.647	1	891	19	0.49
分析化学	1.200	2	4175	2	0.87
催化学报	1.108	3	1807	6	0.83
色谱	1.093	4	1684	7	0.87
化学学报	0.866	5	2894	3	0.81
分析测试学报	0.864	6	1530	9	0.77
高分子学报	0.849	7	1584	8	0.78
化学进展	0.843	8	1030	14	0.89
燃料化学学报	0.832	9	946	17	0.77
高等学校化学学报	0.814	10	4177	1	0.84
物理化学学报	0.793	11	1822	5	0.77
有机化学	0.754	12	1425	12	0.65
无机化学学报	0.739	13	1842	4	0.79
环境化学	0.701	14	1381	13	0.93
分析实验室	0.690	15	1468	11	0.72
分子科学学报	0.686	16	254	30	0.50
高分子通报	0.665	17	844	20	0.90
煤炭转化	0.596	18	474	25	0.62
分析科学学报	0.584	19	727	21	0.86
中国科学 B 辑	0.556	20	1017	15	0.97
应用化学	0.550	21	1526	10	0.88
结构化学	0.497	22	630	23	0.38
化学通报	0.446	23	994	16	0.97
Chinese Journal of Polymer Science	0.441	24	246	31	0.70
化学研究与应用	0.378	25	921	18	0.85
影像科学与光化学	0.364	26	201	34	0.77
电化学	0.351	27	312	28	0.94
化学与生物工程	0.333	28	444	27	0.94
化学试剂	0.324	29	644	22	0.80
Chemical Research in Chinese Universities	0.314	30	246	31	0.67
合成化学	0.296	31	448	26	0.87
Chinese Chemical Letters	0.265	32	627	24	0.82
化学与黏合	0.229	33	263	29	0.83
化学研究	0.226	34	215	33	0.90